

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

1927-1928 — N° 182

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DU

MARRON d'INDE

(Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
du Professeur BARTHE)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention « Pharmacie »

présentée et soutenue publiquement le Vendredi 18 Mai 1928

PAR

JEAN-HENRI HUITRIC

Pharmacien Chimiste de 2^e classe de la Marine

Licencié ès Sciences

(Certificats de Chimie Générale, Chimie Physiologique, Minéralogie)

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux

(Prix de Faculté 1923)

Né à POULLAN (Finistère), le 24 Septembre 1904

Examineurs de la Thèse	{	MM. BARTHE, professeur, Président	{	Juges
		DUPOUY, professeur		
		LABAT, professeur		
		FOURMENT, agrégé		

BREST

Imprimerie Commerciale et Administrative, 17, rue d'Algésiras

1928



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548412_0073

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

1927-1928 — N° 182

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DU

MARRON d'INDE

(Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
du Professeur BARTHE)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention « Pharmacie »

présentée et soutenue publiquement le Vendredi 18 Mai 1928

PAR

JEAN-HENRI HUITRIC

Pharmacien Chimiste de 2^e classe de la Marine

Licencié ès Sciences

(Certificats de Chimie Générale, Chimie Physiologique, Minéralogie)

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux

(Prix de Faculté 1923)

Né à **POULLAN** (Finistère), le 24 Septembre 1904

Examineurs de la Thèse	{	MM. BARTHE, professeur, Président	{	Juges
		DUPOUY, professeur		
		LABAT, professeur		
		FOURMENT, agrégé		

BREST

Imprimerie Commerciale et Administrative, 17, rue d'Algésiras

1928

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. SIGALAS..... Doyen

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. LANELONGUE, BADAL, POUSSON, MOURE,
PRINCETEAU, W. DUBREUILH, RIVIÈRE

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	VERGER.
id.	CASSAET.
Clinique chirurgicale	CHAVANNAZ.
id.	BEGOUIN.
Pathologie et thérapeutique générales	CARLES.
Clinique d'accouchements	N.
Anatomie pathologique et microscopie clinique	SABRAZES.
Anatomie	VILLEMIN.
Anatomie générale et histologie.....	G. DUBREUIL.
Physiologie	PACHON.
Hygiène	AUCHE.
Médecine légale et déontologie	LANDE.
Electroradiologie et clin. d'électricité médicale	RECHOU.
Chimie	CHELLE.
Botanique et matière médicale	BEILLE.
Pharmacie	DUPOUY.
Zoologie et parasitologie	MANDOUL.
Médecine expérimentale	MAURIAC.
Clinique ophtalmologique	TEULIERES.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie ..	ROCHER.
Clinique gynécologique	GUYOT.
Clinique médicale des maladies des enfants ..	CRUCHET.
Chimie biologique et médicale	DENIGES.
Physique médicale et pharmaceutique	SIGALAS.
Médec. coloniale et clin. des malad. exotiques ..	LE DANTEC.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques ..	PETGES.
Clinique des maladies des voies urinaires ..	DUVERGEY.
Clinique des maladies nerveuses et mentales ..	ABADIE.
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN.
Toxicologie et hygiène appliquée	BARTHE.
Hydrologie thérapeutique et climatologie	SELLIER.

MM. LABAT (Pharmacie). — DELAUNAY (Physiologie).
MICHELEAU, LEURET, DUPERIE (Médecine générale).



AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Anatomie	DUBECO.
Histologie	LACOSTÉ.
Anatomie pathologique	MURATET.
Parasitologie et sciences naturelles	R. SIGALAS.
Histoire naturelle pharmaceutique	FOURMENT.
Médecine générale	CREYX.
id.	BONNIN.
id.	AUBERTIN.
id.	DAMADE.
Maladies mentales	PERRENS.
Chirurgie générale	PAPIN.
id.	JEANNENEY.
id.	CHARRIER.
id.	LOUBAT.
Obstétrique	PERY.
id.	FAUGÈRE.
Pharmacie	GOLSE.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Clinique dentaire	CAVALIE.
Médecine opératoire	PAPIN.
Ophthalmologie	CABANNES.
Puériculture	ANDERODIAS.
Démonstrat. et préparations pharmaceutiques	LABAT.
Pharmacie chimique	GOLSE.
Chimie minérale	GOLSE.
Orthopédie chez l'adulte, pour les accidents du travail, les mutilés de guerre, et les in- firmes	
Cours complémentaire annexe. — Prothèse et rééducation professionnelle	
	MM. N.
	GOURDON.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

A MES PARENTS

*En reconnaissance des sacrifices
qu'ils se sont imposés pour moi.*

A MES MAITRES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE DOCTEUR L. BARTHE

Professeur de Toxicologie et Hygiène appliquée
à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Bordeaux

Correspondant national de l'Académie de Médecine

Docteur ès-sciences physiques

Pharmacien en Chef des Hôpitaux de Bordeaux

Officier de la Légion d'Honneur

Officier de l'Instruction Publique

*Il fut pour moi le conseiller le
plus sûr et le maître le plus
bienveillant.*

AVANT-PROPOS

C'est au mois de novembre 1925 que sur les conseils de M. le Professeur Barthe nous reprîmes la question de l'application du Marron d'Inde à l'alimentation. Au cours de notre travail préalable de documentation nous fûmes frappés par les erreurs et les contradictions que présentaient au sujet de la composition chimique du Marron les ouvrages classiques même les plus récents. M. le Professeur Barthe nous fit alors remarquer qu'en plus de la relation de nos expériences, il y aurait place pour une mise au point des travaux antérieurs. Nous l'avons tentée dans les pages qui suivent, dont quelques-unes ont déjà paru dans le Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux (T. III 1926 et T. I 1927).

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici toute notre gratitude à notre Maître M. le Professeur Barthe qui après nous avoir inspiré l'idée de ce travail n'a cessé de nous en faciliter la réalisation en nous faisant bénéficier de sa science et de son expérience.

Parmi ceux qui nous ont aidé, remercions en particulier M. Dufilho, Pharmacien des Hôpitaux, Chef des Travaux au laboratoire de Toxicologie, dont les

conseils nous furent souvent précieux — M. le Pharmacien Chimiste en Chef Izambert aux indications de qui nous devons une grande partie de nos références bibliographiques — M. le Professeur agrégé Fourment, qui dessina nos croquis avec un talent auquel nous ne pouvions prétendre.

Contribution à l'Etude du Marron d'Inde

(*Æsculus-Hippocastanum* L., Sapindacées
Hippocastanées)

Le Marronnier d'Inde (*Æsculus-Hippocastanum*) L., Sapindacées Hippocastanées) fut introduit en France par Bachelier qui en 1615 fit don au Jardin des Plantes d'un pied que l'on pouvait encore y voir en 1860. Quelques années plus tard (1645) Ch. de l'Ecluse en apporta d'autres. Ces premiers représentants de l'espèce étaient originaires d'Asie mais on reconnut plus tard que le Marronnier croissait aussi en Ohio. Tout le monde connaît l'aspect et le port de cet arbre magnifique ; sa haute taille, son tronc droit, sa cime ronde ou conique, la beauté de son feuillage et de ses fleurs dont les thyrses d'un blanc rosé s'étagent avec une opulence incomparable font du Marronnier d'Inde un des plus beaux ornements que nous devons aux importations de la flore exotique. Les bourgeons sont très gros : cotonneux au dedans, couverts au dehors d'un enduit glutineux, ils forment un abri imperméable pour les jeunes

pousses qu'ils garantissent contre la pluie et les froids les plus rigoureux. Au sortir de ces bourgeons les feuilles d'abord cotonneuses perdent leur duvet puis s'étalent en sept folioles longues et cunéiformes dont l'ensemble forme l'une des plus belles feuilles qui existe. Les fleurs sont blanches, tachées de rose vif, parfois de jaune. Le fruit comporte six ovules dont un certain nombre avorte constamment. Il se présente à maturité sous la forme d'une capsule globuleuse, épineuse, déhiscente en trois valves, et renfermant de 1 à 3 graines de grosseur variable, sensiblement sphériques lorsqu'elles sont solitaires, aplanies suivant une face de contact lorsqu'elles co-existent dans la même capsule. Elles sont pourvues d'un tégument luisant, de couleur marron, contenant du tanin. Sur une partie de ce tégument on distingue une large tâche blanchâtre correspondant au hile. La graine exalbuminée comprend deux gros cotylédons charnus huileux et amylacés souvent soudés avec une ligne de suture plus ou moins visible. La radicule courbe occupe une dépression située sur la commissure des cotylédons ou sur la face dorsale de l'un d'eux. La saveur de ces cotylédons est d'une amertume désagréable due à la présence de Saponine (1).

Le Marronnier livre au droguier son écorce non of-

(1) Supplément du Codex 1926, P. 29.

ficinale (Cortex Hippocastani (2) à surface externe gris brunâtre recouverte de verrues subéreuses et de lichens blanc-jaunâtre. La face interne est blanc rosé à l'état frais, brunâtre après dessiccation, toujours striée dans le sens de la longueur ; la cassure est fibreuse ; la saveur est astringente, légèrement amère, l'odeur nulle. L'examen microscopique y montre des sclérites, des cristaux d'oxalate de chaux, du tannin dans des cellules à parois épaissies. Elle contient du tanin, de la fraxine, de l'acide æsculitannique, etc. On l'a proposée comme fébrifuge. Dans l'industrie, on en a fait un extrait tannant (3). Le bois est mou, blanc, léger et de peu de valeur en menuiserie. On en a fait un charbon léger qui convient bien à la fabrication de la poudre. Le Marronnier est calcifuge. Sa croissance est très rapide. Il se multiplie très facilement par ses graines.

Le nom d'Hippocastanum (Hippocastanon) vient de ce qu'en Turquie on administrait le Marron aux chevaux pousseurs, propriété qui comme nous le verrons plus loin a été mise à profit par nos vétérinaires (Matthiole, Le Maout et Decaisne) (1) — Rodet (2).

On connaît sous nos climats plusieurs variétés de

(2) V. Reutter. Traité de Matière Médicale et Chimie Végétale, 1923, p. 517.

(3) V. H. Voinesson de Lavelines, Cuirs et Peaux, P. 63.

(1) Traité général de Botanique 1876.

(2) Botanique agricole et médicale 1857.

Marronnier : Le Marronnier rubicond, à fleurs rouges et feuilles vert foncé (*Æsculus pavia* ou *Æsculus hippocastanum* var. *Rubicunda*) ; le Marronnier à gros panache, le Marronnier de l'Ohio, etc.

Voici, d'après Balland, les proportions suivant lesquelles se répartissent les diverses parties du fruit :

Graine : Capsule épineuse	48,58 p. 100
Enveloppe	12,14 p. 100
Amande (cotylédons)	39,28 p. 100

Nous nous attacherons à l'étude de la graine (amande et enveloppe) aux points de vue chimique, thérapeutique et industriel.

Etude de la graine de Marronnier d'Inde

Cette étude a donné lieu à de nombreuses confusions et contradictions. Baumé (1) le premier s'occupa de la constitution chimique de la graine (1808). En 1856 Lepage, (2) pharmacien à Gisors, publie les résultats suivants :

Eau	45	%
Tissu végétal	8,5	%
Fécule	17,5	%
Huile douce saponifiable	6,5	%
Glucose ou sucre analogue	6,75	%

(1) Baumé, Traité du Marron d'Inde faisant suite à son « Traité de Pharmacie ».

(2) V. Enc. Sc. Méd. art. *Æsculus*.

Substances particulières à peine douceâtres	3,7 %
Saponine ou principè amer	4,45 %
Matières protéiques	3,35 %
Gomme	2,7 %
Substances minérales (K, Ca, Mg, Cl, SO ⁴ H, SO ² , PO ⁴ H ³ et acide organique indéter- miné)	2,7 %

Vers la même époque, M. Mouchon (3) pharmacien à Lyon annonce qu'il a extrait du cotylédon l'*esculine*. Jusque là ce corps était obtenu à partir de l'écorce de l'arbre. Fremy puis Rochleder (4) entreprennent alors l'étude des « principes âcres » du marron. Fremy en extrait un corps qu'en raison de ses propriétés aphrogènes (, mousse) il nomme saponine. Rochleder n'admet pas cette dénomination et veut la réserver au principe aphrogène retiré de la saponaire, qui diffère du précédent par ses produits d'hydrolyse. Il appelle alors *aphrodescine* le produit retiré du marron d'Inde et donne le nom d'*argyrescine* à un composé très voisin se précipitant en cristaux microscopiques d'un blanc argentin lorsqu'on étend d'eau l'extrait alcoolique. Quoi qu'il en soit, Vidau (1) classe l'*aphrodescine* comme « Saponine du Marron d'Inde ».

(3) Mouchon, Bull. Gén. de Thérapeutique, 1858, t. LV, p. 553 et 559.

(4) Dict. de Chimie de Wurtz 1876, t. 2, p. 1261.

(1) Enc. Sc. Méd. art. « Saponine ».

En 1892, E. Dubois (2) écrit : « Le marron d'Inde renferme un principe amer et toxique, l'æsculine, et une huile douce saponifiable, la *Saponine* ». Cartet (3) signale qu'il n'a pu extraire la Saponine du marron par le procédé appliqué au bois de Panama.

Cornevin constate que les effets physiologiques du marron sont intermédiaires entre ceux de la nielle des blés et du bulbe de colchique d'automne. Il en conclut que le principe actif du marron sans être absolument identique à la colchicine et à la saponine est très près de l'un et l'autre de ces toxiques (1895).

D'après Batchelor (4) les semences du Marronnier à fleurs rouges (*Æsculus pavia*) renfermeraient « un poison énergétique analogue à la strychnine ».

On voit par là toutes les confusions qui existent encore sur la nature des principes du Marron. En 1903, Gorris (5) montre que le principe tannique réside uniquement dans le testa et que les cotylédons n'en contiennent pas. Nous aurons l'occasion de revenir sur les travaux de cet auteur et nous verrons toute l'importance de cette remarque au sujet de l'æsculine.

(2) E. Dubois, Les produits végétaux alimentaires, p. 57.

(3) Cartet, Etude sur les Saponines. Th. Montpellier 1893.

(4) Dorvault, l'officine 13^e Ed. p. 613.

(5) Gorris. Recherches microchimiques sur quelques glucosides et tanins végétaux.

C'est à Masson (1) que revient le mérite d'avoir élucidé la question. Dans un remarquable travail dont nous rappellerons plus loin les grandes lignes en renvoyant pour plus de détails aux mémoires originaux, il a donné la raison des confusions observées et mis en relief l'existence d'une classe de corps jus qu'ici confondus avec les saponines et qu'il nomme *Saponoides*.

Masson divise en trois parties (2) l'étude de la graine de Marronnier d'Inde.

- A. Principes tanniques du tégument,
- B. Cotylédons séparés du tégument,
- C. Graine entière (Tégument + cotylédon).

Nous nous sommes principalement attachés à l'étude du cotylédon.

Etude systématique du cotylédon de Marron d'Inde

Insistons de suite, avec Masson, sur la nécessité d'opérer sur une farine absolument blanche, dans laquelle l'examen microscopique ne révèle la présence d'aucun reste de testa ou d'embryon. On l'obtient par pulvérisation de graines au préalable décorti-

(1) Masson. Etude sur quelques plantes à Saponine (Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 1909-1910).

(2) V. Bull. des Sciences Pharmacologiques n° 3 — 4 mars-avril 1918, p. 65.

quées et désembryonnées, ce qui se fait plus facilement à l'état frais, puis largement râpées. Nous verrons que faute d'avoir apporté suffisamment de soin à cette opération certains auteurs ont été conduits à des erreurs sur la constitution du cotylédon.

Tous les chiffres qui suivent se rapportent à une telle farine desséchée à l'étuve à 30 — 35 puis passée au tamis n° 120.

Extrait éthéré. — Par épuisement à l'éther officinal de la poudre mélangé à du sable nous avons obtenu 7,75 % d'huile. Cette huile fut étudiée par Genevoix. Voici, d'après lui, comment la préparaient les anciens auteurs.

« Les marrons non décortiqués sont râpés et abandonnés quelques jours à une fermentation libre. La pulpe est ensuite chauffée avec de l'eau puis additionnée d'acide sulfurique dans la proportion de 2 % de marrons. Après deux heures d'ébullition la fécule est en partie transformée en dextrine et en glucose. On transvase dans une autre cuve et on continue l'ébullition pendant deux heures en renouvelant l'eau évaporée. L'huile existant dans le Marron surnage. Elle est recueillie séparément et filtrée ».

Ce basant sur le fait que les Marrons frais ne cèdent presque rien aux dissolvants des corps gras, mais leur cèdent après fermentation une quantité d'huile appréciable, le Docteur Artault, de Vevey,

émet l'opinion dans une note publiée par le Bulletin du Syndicat des Pharmaciens de la Côte-d'Or, que la formation d'huile dans le Marron est « le résultat d'une fermentation ou d'une action microbienne s'exerçant aux dépens de la matière amylacée ».

Gorris et Crété (1) reprirent la question. Au cours de leur travail, ils établirent les points suivants :

1° — Les Marrons frais ne cèdent presque rien aux dissolvants des corps gras.

2° — Contrairement à l'opinion du Docteur Artault, de Vevey, l'huile de Marrons n'est pas formée par l'action d'un ferment soluble ou figuré aux dépens de la matière amylacée des cotylédons. L'huile préexiste dans la graine mais elle ne se dissout dans les solvants des corps gras que si les graines ont été préalablement desséchées.

3° — L'huile est retenue énergiquement dans les Marrons frais par la saponine. Cette dernière étant détruite par la fermentation, l'huile peut alors entrer en dissolution.

Gorris et Crété déduisent de ces observations que l'huile se trouve, dans le Marron frais, à l'état d'émulsion dans le suc cellulaire.

Nous avons déterminé les principales constantes de cette huile. Nos chiffres sont les suivants :

(1) Gorris et Crété. Sur l'huile de Marron d'Inde. Bull. Sc. Pharmacologique t. XIV, 1907, p. 68.

Densité à 15°	0,9258
Indice de réfraction	1,4746
Indice de saponification	194
Indice d'Iode (méthode de Hübl)	96
Indice de Reichert-Meissl	1,53
Indice de Hehner	92,3
Indice de Benedikt	13,4
Point de solidification	— 19°8
Point de congélation des acides gras ..	+ 12°8

Morten Stillesen (1) fait observer que ces constantes rapprochent l'huile de Marrons de l'huile d'amandes et de l'huile de moutarde.

Il en déduit par analogie qu'elle doit renfermer une faible proportion d'essence volatile. Le même auteur indique que l'huile de Marrons est formée en majeure partie d'oléïne, avec une faible proportion de linoléine, de palmitine et de stéarine, et qu'elle ne renferme pas de soufre.

L'huile de Marron a une couleur jaune ambrée, une saveur douce et agréable, et non pas amère comme on l'a écrit, et une odeur suigeneris, rappelant celle de la farine de marrons. Elle rancit difficilement. Ses réactions sont les suivantes (1) :

(1) Chemik. Zeit. 1909. p. 497. V. aussi Ann. Ch. An. 1909, t. XIV, p. 441.

(1) Ferdinand Jean. Chimie Analytique des matières grasses. Paris 1892, p. 76.

Avec SO^4H^2 : Par agitation, coloration terre de Sienne.

Avec PO^4H^3 : Décoloration. Emulsion jaune sale, rougeâtre par agitation.

Avec KOH : Savon mou, jaune pâle, homogène passant au ton chair.

Avec NH^4OH : Savon épais caillebotté, jaune se-
rin.

Dans l'industrie on l'a rarement utilisée pour l'éclairage et la savonnerie. On l'aurait aussi proposée pour solidifier les pétroles et rendre leur transport plus commode. On la prépare en faisant bouillir les marrons avec SO^4H^2 dilué. Elle est parfois falsifiée par l'huile d'œillette (2).

En médecine, elle a été employée en frictions contre les douleurs rhumatismales.

Extrait alcoolique. — L'étude des constituants de cet extrait, obtenu par macération prolongée dans l'alcool à 90° de la poudre dégraissée, est due à Masson (1).

Le résidu d'évaporation de l'alcool est repris par l'eau. On traite par une petite quantité d'acétate neutre de plomb. La matière colorante est précipitée. On filtre et on ajoute de l'acétate basique de plomb. Il se forme un volumineux précipité de couleur jaune

(2) J. Fristch. Fabrication des huiles végétales. Paris 1905, p. 245.

(1) V. Loc. cit.

très pur, difficile à laver par suite de sa consistance gélatineuse. Au commencement de ses travaux (1909) Masson le croyant insoluble dans l'alcool, le lavait au moyen de se dissolvant. Le décomposant alors par H_2S il obtenait un corps insoluble dans l'eau qu'il appela *acide esculique*.

Plus tard (1918) il remarqua que l'alcool de lavage traité par H_2S fournissait une solution jaune d'or. Cette solution laissait par évaporation une masse gélatineuse donnant une émulsion avec l'eau.

Cette émulsion se détruit au B.M. On a un dépôt blanc, gélatineux, surmonté d'un liquide jaune. Ce dépôt est une nouvelle quantité d'acide esculique qu'on réunit à la première.

Ce liquide jaune évaporé laisse un corps jaune pâle soluble dans l'eau que Masson appelle *acide esculinique*.

Cet acide esculinique serait alors le principe émulsionnant qui maintiendrait en solution dans l'eau l'acide esculique insoluble. C'est ce qui explique que Rochleder ait pu dire de l'argyrescine (2) « Elle est soluble dans l'eau... mais sa solution aqueuse l'abandonne à l'état d'une masse gommeuse ». La forme cristalline indiquée n'est qu'apparente. Pour Ar-

(2) Dict. de Chimie de Wurtz 1876. t. II, p. 1261.

tault, de Vevey (3) même, il s'agirait tout simplement de cristaux de SO_4Ca .

Acide esculique et acide esculinique appartiennent à la classe de corps que Masson a appelés saponoides.

Ces corps ont de commun avec les saponines le pouvoir aphrogène. Ils s'en différencient cependant par les caractères suivants :

Ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool fort. Ils se comportent vis-à-vis des alcalis comme des acides engendrant ainsi des combinaisons alcalines également aphrogènes, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Traitant par l'alcool une plante qui renferme de tels corps, on n'en extraira que la partie non combinée aux alcalis. Saponines et saponoides peuvent coexister dans une même plante (*Saponaria officinalis*) ou s'y trouver exclusivement. Le Marron d'Inde en particulier ne renfermerait que des saponoides. Nous pensons que les dénominations d'argyrescine et d'aphrodescine doivent être abandonnées et remplacées respectivement par celles d'acide esculique et d'acide esculinique.

L'acide esculique, purifié par cristallisation dans l'alcool absolu froid se présente en paillettes brillantes insolubles dans l'eau et dans l'éther. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'al-

(3) Bull. Sc. Pharmacol. t. XV, p. 696, 1908.

cool. Ses sels de plomb, de cuivre et de baryum sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool. Il donne à l'hydrolyse acide 28 % de sucre réducteur et un précipité amorphe jaune pâle, présentant lui aussi tous les caractères d'un saponioïde, et que Masson propose d'appeler

Acide esculigénique

L'acide esculinique est soluble dans l'eau et l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Les esculinales alcalines sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. C'est à l'acide esculique et à l'acide esculinique qu'est due la saveur douceâtre, puis âcre et amère avec sensation de strangulation, du Marron d'Inde.

Extrait alcoolique du testa

Il se présente sous la forme d'écailles rouge vif, se dédoublant par hydrolyse acide en acide gallique et en un chromogène rouge (Masson).

Extrait alcoolique de la graine entière

La totalité du précipité plombique est insoluble dans l'alcool.

Elle se compose de deux corps :

l'un le tannate d'acide esculique soluble dans SO_4H_2 étendu ;

l'autre, le tannate d'acide esculinique insoluble dans les deux cas (Masson).

De la matière colorante du Marron d'Inde

Le cotylédôn renferme une matière colorante jaune qui souille les extraits et rend leur décoloration très difficile. Dans les nombreux ouvrages sur le Marron que nous avons consultés, on trouve bien peu de renseignements sur cette matière colorante. Les uns la passent sous silence ou la mentionnent sans y insister ni la nommer, d'autres l'appellent successivement *quercitrin*, *quercitine*, *quercétine*, etc. Nous avons préparé cette matière colorante par précipitation de l'extrait alcoolique par l'acétate neutre de plomb et décomposition par H^2S du précipité gélatineux obtenu. Reprenant par l'alcool à 90° bouillant on a par évaporation une poudre micro-cristalline, d'un beau jaune citron, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, d'odeur et de saveur nulle ; insoluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et dans les lessives alcalines diluées, d'où elle est reprécipitée par les acides. La solution alcoolique donne avec l'acétate de plomb et l'eau de baryte des précipités orangés. Le chlorure stanneux la colore en orangé, le perchlorure de fer en vert. Elle réduit à chaud l'azotate d'argent et la liqueur de Fehling. La solution alcoolique est décolorée par l'hydrogène naissant. Elle est soluble en jaune dans SO^4H^2 concentré. L'ensemble de ces réactions semble

l'identifier à la quercétine (1) et telle est à notre avis la dénomination qu'il convient d'adopter pour la matière colorante du Marron d'Inde.

De l'esculine dans le Marron d'Inde

C'est une opinion encore communément répandue que le cotylédon du marron d'Inde renferme de l'esculine. Mouchon (1) avait cru l'en extraire par épuisement éthéré d'un précipité calcique. Or l'esculine n'est pas précipitée par la chaux, est insoluble dans l'éther et est insipide, contrairement au principe obtenu par Mouchon lequel, disait-il, présentait une saveur très amère. Ces erreurs semblent d'autant plus étranges que l'esculine était dès lors connue depuis longtemps et avait été étudiée par Canzenori, qui l'avait extraite de l'écorce du marronnier, puis par Minor, etc.

Plus récemment Dubois (2) et A. Truelle (3) rangent l'esculine au nombre des principes âcres qui rendent le marron impropre à la consommation. Nous avons donc commencé notre travail imbu de cette idée lorsque nous fûmes frappés par le fait suivant : alors que l'extrait alcoolique de poudre de marrons

(1) Wurtz. Dict. de Chimie, t. IV, p. 1.279.

(1) V. loc. cit.

(2) V. loc. cit.

(3) La Nature du 13 Déc. 1924 n° 2645, p. 189.

du commerce est nettement fluorescent après défécation, l'extrait que nous obtenions avec la poudre préparée par nous-même avec des marrons soigneusement râpés et débarrassés de toute trace de testa ne présentait aucune fluorescence. Nous en trouvâmes l'explication dans l'ouvrage de Gorris (4). Cet auteur signale que contrairement à l'opinion émise par E. Laves (5) il n'a jamais pu déceler par fluoroscopie la moindre trace d'esculine dans le cotylédon. Ses recherches microchimiques lui ont montré la corrélation constante qui existe entre la présence d'esculine et celle de tanin dans tous les organes du Marronnier. L'esculine que l'on trouve dans l'extrait alcoolique de la poudre du commerce, préparée avec des marrons grossièrement décortiqués, provient de l'embryon — fortement adhérent aux cotylédons — et des particules de testa non enlevées, visibles à l'œil nu dans cette poudre. Notre observation nous promet donc de corroborer les expériences de Gorris et d'affirmer que le cotylédon du Marron d'Inde ne renferme pas d'esculine.

(4) Gorris. Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides dans les végétaux (Th. agrégation Paris 1914).

(5) E. Laves. Ueber die Zusammensetzung der Frucht von *Æsculus Hippocastanum* Pharmaceutische Centralhall 1901, p. 333. V. aussi Journ. Pharm. et Ch. 1901, t. XIV, p. 167.

De l'hydrate de carbone du Marron d'Inde

L'extrait alcoolique débarrassé d'acide esculique et d'acide esculinique est traité par H^2S pour éliminer l'excès de plomb. Le liquide filtré est évaporé à siccité. Reprenant par l'alcool à 95° on obtient une solution renfermant les sucres réducteurs et un résidu insoluble constitué principalement par l'hydrate de carbone. Pour avoir ce dernier corps, on traite le résidu par l'alcool à 65° . Il reste une partie insoluble formée de sels sur lesquels est resté fixée un peu de matière colorante. La solution évaporée fournit l'hydrate de carbone. Cet hydrate de carbone se présente sous la forme d'une masse amorphe jaune pâle, de saveur sucrée agréable (c'est à lui qu'est due en grande partie la saveur sucrée du Marron d'Inde) soluble dans l'eau et l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu et l'éther. Il est très hygroscopique, doué d'un fort pouvoir réducteur et d'un pouvoir rotatoire dextrogyre. Les sucres réducteurs se présentent sous la forme d'une masse amorphe jaune pâle de pouvoir rotatoire lévogyre (Masson).

Extrait aqueux. — Il contient une matière gommeuse insoluble dans l'alcool fort, de pouvoir rotatoire dextrogyre, ne réduisant le Fehling qu'après hydrolyse.

Matières albuminoïdes. — S'obtiennent en saturant par un acide la solution de soude diluée qui a servi à leur extraction.

Matières cellulosiques

Résidu de traitement par l'acide salicylique à chaud (procédé Fleurent) 12 %

Composition centésimale de la poudre de cotylédon de Marron d'Inde séchée à + 35°.

Voici quelle serait, d'après nous, la composition de cette poudre :

Huile	7,75
Acide esculique + acide esculinique (saponoides)	3,8
Hydrate de carbone	12,6
Sucres réducteurs	6,2
Matières gommeuses	1,4
Albuminoïdes	1,3
Matières cellulosiques	12
Amidon	51
	96,05

Le reste en eau, matière colorante, matières minérales (SO_3 , P_2O_5 , Cl, K, Ca, etc.).

Du Marron d'Inde au point de vue thérapeutique

C'est au Docteur Artault, de Vevey, qu'est due l'introduction du Marron dans la thérapeutique et

l'étude de ses propriétés physiologiques (I). Ses premiers essais furent tentés sur la foi d'une croyance populaire qui faisait du Marron un remède radical contre les rhumatismes, les varices et les hémorroïdes, et confirmèrent pleinement la tradition. S'étant assuré que le principe actif n'était ni l'huile, ni l'esculine, ni l'acide esculitannique il fit préparer par le chimiste Sinibaldi l'*argyrénétine*, produit de dédoublement de l'argyrescine



Argyrescine Argyrénétine Glucose

C'est ce corps vraisemblablement très voisin de l'acide esculigénique de Masson qu'il employa sous le nom d'*argyrine*. Il insiste sur les précautions à prendre dans sa manipulation faite desquelles on s'expose à des crises d'éternuement désagréables (c'est vraisemblablement à lui que le Marron doit ses propriétés sternutatoires) et même à de graves malaises intestinaux.

Cette argyrine qu'il employa en pilules de 0 cg 01 lui donna des résultats beaucoup moins constants que la teinture de Marron entier. Dans ses expériences sur les animaux il profita de sa solubilité dans l'eau faiblement alcaline (caractère d'un Saponöide) pour en faire des solutions injectables et constata son action stupéfiante analogue à celle de la morphine.

(1) V. Bull. Sc. Pharmacologique t. XV, p. 696, 1908.

Il fut conduit à abandonner ce médicament et à employer l'alcoolature de marrons frais. Pour lui le principe actif de cet alcoolature serait formé par la combinaison de l'argyrine (ou d'un corps très voisin) avec les tanins constitutionnels. Avec cet alcoolature Artault, de Vevey, a obtenu d'excellents résultats dans le traitement des hémorroïdes et des varices de toute nature. C'est ainsi qu'il a définitivement guéri des malades atteints d'hémoptysies consécutives à des varices trachéales (1). Dans ce dernier cas il l'associe aux teintures d'aloès (agissant comme dérivatif sur les veines du petit bassin) de veratrum viride (dépressueur de la circulation pulmonaire) et de digitale (pour parer aux accidents cardiaques). Dans une communication ultérieure (2) il dit avoir employé l'extrait physiologique de Marron et en avoir obtenu d'heureux effets dans le traitement d'hémoptysies tuberculeuses. Il recommande formellement d'éviter dans les préparations magistrales l'association du **Marron d'Inde** avec toute substance renfermant HCN ou susceptible d'en engendrer ; il se forme en effet entre HCN et le principe actif du Marron une combinaison d'une toxicité extrêmement dangereuse.

M. Herissey (3) s'est occupé de rechercher la for-

(1) Journ. Pharm. et Ch. 1909, t. XXIX, p. 78.

(2) Journ. Pharm. et Ch. 1911, t. III, p. 364.

(3) Journ. Pharm. et Ch. 1924, t. XXIX, p. 89.

mule simple et facilement réalisable d'une bonne préparation de Marron frais. Il fait remarquer que l'alcoolature de Marron décortiqué ne paraît pas offrir d'avantages sur l'alcoolature de Marron entier. Cette dernière préparation est d'aussi bonne conservation et est plus fréquemment prescrite par les cliniciens. On peut donc se dispenser de la longue opération du décortiquage (il faut 4 heures environ pour obtenir 1 Klg de Marrons frais décortiqués). M. Hérissé a préparé l'extrait stabilisé par distillation à fond de cet alcoolature. Le rendement varie de 70 à 75 gr. pour 1.000 cc³. Cet extrait n'est pas hygroscopique. Il donne avec l'eau, l'alcool et la glycérine des solutions stables, ce qui permet de l'administrer à des doses exactement mesurées.

La VIII^e sous-commission du Codex a prescrit l'emploi de l'alcoolature préparée avec poids égaux de marrons frais non décortiqués et de l'alcool à 75°.

En médecine vétérinaire, le Marron a été utilisé contre la pousse. On l'administre soit en poudre mêlé à la nourriture, soit sous forme d'extrait. Un tel produit est mis en vente sous le nom de *Veragotine*. C'est un sirop « à base — dit le prospectus — d'alcaloïdes constitutifs des principes actifs de la farine de Marrons d'Inde ». Il constituerait chez les chevaux un remède souverain contre l'Emphysème (pousse) et les affections des bronches.

De la fécule de Marron d'Inde

La grande richesse en amidon du marron d'Inde a été constatée depuis plusieurs siècles. Seule l'existence du « principe âcre » empêchait de s'en servir dans l'alimentation. De nombreux savants s'occupèrent de l'élimination de ce principe « sans pouvoir — dit Gorris — donner une solution pratique à leurs recherches de laboratoires ».

Bon le premier, en 1703, proposa la macération de la pulpe de marrons dans de l'eau additionnée de chaux et de cendres. En 1770, l'abbé Rozier dans son Dictionnaire d'Agriculture dit qu'on peut extraire du Marron la partie farineuse et nutritive en appliquant le procédé dont se servent les Américains pour le Manioc. Baumé, puis Couverchel disent avoir obtenu par lavage une fécule « d'une blancheur, éclatante, insipide, plus ténue que celle de châtaigne » (Couverchel). Parmentier dit avoir obtenu d'une livre (480 grs) de marrons d'Inde récents 2 onces 4 gros soit 76 grammes de fécule et 2 onces, soit 60 grammes de parenchyme pulpeux, le reste en écorce extrait et humidité ce qui correspondrait pour le marron frais à un rendement en fécule de 15 p. 100 environ. Citons parmi les auteurs qui s'occupèrent ensuite de la question :

Coste et Willemet (1793 — Henry (1808) — Mérat

et de Lens (1820) — Juge de Saint-Martin (1822) — Vergnaud Romagnési (1826) — Pottier (1836) — Mot-tes (1837) — Salesse (1845) — Chevalier (1848) — Flandin (1849) — Calmus (1850) — Lepage (1856) — De Callias (1857) — Thibierge et Remilly (1857) — Th. de Berneaud (1860) — E. Laves (1901).

S'engageant dans une voie différente, Francheville tenta d'améliorer l'espèce par des greffes. Ses essais furent infructueux.

Reprenant les travaux des auteurs précédents, qui préconisaient tour à tour les lavages à l'eau pure, acide, alcaline et l'épuisement à l'alcool, Gorris (1) conclut en donnant la préférence aux lavages à l'eau acide au 1/1000.

De notre côté, et pour les raisons suivantes, nous préférons employer l'eau additionnée de soude: Tout en étant aussi économique que les acides et fournissant une fécule aussi blanche que possible la soude (et plus généralement tout alcali) offre l'avantage de communiquer aux liquides de lavage une coloration au début jaune intense dont la décroissance permet d'apprécier le degré d'élimination des « principes âcres ». Cette coloration jaune est due à la solubilisation de la matière colorante et des saponoides sous forme de combinaison alcaline. Nous avons dé-

(1) C. R. Ac. Sc. t. 165 n° 10 1917, p. 345. V. aussi Ann. Fals. et Fraudes, p. 586, 1917.

terminé par colorimétrie la quantité minima de soude nécessaire pour obtenir une coloration d'intensité maxima indiquant que tous les principes ci-dessus nommés sont solubilisés. Cette quantité correspond à 0 cc³ 4 de NAOH N/10 pour 0 g. 1 de poudre de marron du commerce en suspension dans 10 cc³ d'eau soit 1 Klg. 600 environ de NAOH pour 100 Klg. de cette poudre ou 300 Klg. environ de marrons frais.

Nos expériences nous ont montré que telle semblait être en effet la quantité optima à employer. Au-dessous le lavage nécessite une plus grande quantité d'eau. Au-dessus l'opération n'est pas plus rapide, on emploie de la soude en pure perte et même si on en ajoute un excès on solubilise l'amidon. Il se forme alors une masse d'une viscosité telle que le dépôt de l'amidon non solubilisé ne se produit qu'au bout de plusieurs semaines, après carbonatation de l'alcali. Le même fait peut se produire si on ne prend pas la précaution quand on ajoute la soude à la bouillie dont on veut extraire la fécule de la diluer dans dix fois au moins son volume d'eau et d'ajouter l'alcali par petites portions en agitant. Il y a avantage à opérer dans un récipient assez haut, en verre, de préférence. Lorsque la poudre s'est rassemblée au fond du récipient on siphonne le liquide on le remplace par de nouvelle eau, et ainsi de suite jusqu'à obtention de liqueur incolore. Si l'on veut alors ex-

traire la fécule il suffit après avoir attendu quelque temps pour que les parties cellulosiques plus denses se déposent, de siphoner la partie supérieure du liquide et de l'abandonner au repos dans un récipient de forme évasée, tel qu'une capsule.

La fécule se rassemble au fond. La facile agglomération en une masse compacte extérieurement très blanche, grisâtre au milieu, séchant très vite et devenant cassante est un premier critérium de pureté. Dans l'industrie il suffirait d'appliquer au marron après broyage le procédé utilisé pour extraire l'amidon des céréales, du riz, de la pomme de terre, etc... (1) en employant des appareils résistant à l'eau alcaline.

Nous avons essayé aussi l'épuisement à l'alcool préconisé par Baumé et E. Laves (2). Il donnerait d'après ce dernier « un résidu formé d'albuminoïdes, de dextrine, d'amidon et de substances minérales riches en phosphates. Somme toute il possède à peu près la composition de la farine de blé mais la proportion d'acide phosphorique est plus forte ». Il nous a été impossible par épuisement suivi de macération prolongée avec expressions fréquentes d'une poudre très fine préalablement dégraissée d'obtenir une farine absolument insipide.

(1) Paul Baud, Chimie Industrielle, p. 564 — 1^{re} Ed. 1926.

(2) V. loc. cit.

Quoique considérablement atténuée, la saveur caractéristique du Marron, d'abord douceâtre, puis amère, persiste toujours et rend impossible une consommation suivie. Il est nécessaire si l'on en a vue l'obtention d'une fécule propre à l'alimentation de terminer par un lavage à l'eau qui élimine les produits insolubles dans l'alcool et les dernières traces de saponoides retenues vraisemblablement par adsorption. Par contre le produit résultant de l'épuisement par l'alcool est facilement fermentescible.

En ce qui concerne le rendement en fécule, les chiffres suivants ont été donnés :

Marron frais non décortiqué

16,5 % Salesse

17 % Lepage

17,5 % Beille (1)

Marron desséché à la température ordinaire, non décortiqué

29,30 % Baumé

30 % Vergnaud Romagnési (2)

Marron décortiqué, desséché à la température ordinaire

49 % (3)

Les variations observées tiennent vraisemblable-

(1) Beille. Botanique pharmaceutique, t. II, p. 649.

(2) V. Enc. Sc. méd. art. *Æsculus*.

(3) La Revue Scientifique illustrée février 1926, n° 3 — article paru sous la signature E.P.

ment aux variétés de marrons employées, à leur état de dessiccation plus ou moins avancé, à un décortiquage plus ou moins parfait, etc.

Nous avons effectué nos expériences sur des marrons récoltés à Bordeaux à l'automne de 1925 et soumis depuis à la dessiccation à la température du laboratoire. Nous avons obtenu à partir de ces fruits deux produits différents :

1° — Une « poudre de cotylédons » qui en raison de la difficulté et de la longueur des opérations de décortiquage était comme nous l'avons vu préparée en petite quantité et réservée pour les essais chimiques.

2° — Une poudre que nous nommerons « Poudre du commerce » provenant de marrons grossièrement décortiqués. Elle contient des débris de testa. Nous nous en servions pour préparer d'assez importantes quantités de fécule. Cette poudre était sensiblement identique à celle que livre le commerce aux vétérinaires.

La teneur en testa des fruits employés était de 15,65 % Baumé indiquait 15,33 %.

Le rendement en fécule a été déterminé de la façon suivante :

La poudre est tassée au fond d'un filtre sans plis et lavée à l'eau distillée jusqu'à entraînement de tous les produits solubles. On opère très lentement et en ajoutant le liquide de lavage par petites portions de

façon qu'il dépasse à peine le niveau de la poudre sur le filtre et soit obligée de la traverser dans toute son épaisseur pour pouvoir s'écouler. On s'assure par l'examen microscopique après coloration par l'iode d'une goutte du filtrat qu'il ne contient pas de grains d'amidon, sinon il faudrait le filtrer à nouveau. La poudre ainsi obtenue est séchée. On peut alors déterminer sa teneur en amidon.

1° — Par saccharification avec l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, et dosage des sucres réducteurs formés.

2° — Par extraction de la fécule suivant le mode opératoire indiqué plus haut, dessiccation et pesée : On vérifie les chiffres obtenus de la façon suivante : soit P le poids de la poudre avant lavage sur filtre ; S le poids des substances entraînées par l'eau ; p le poids de fécule obtenu ; T le poids du tourteau résiduel complètement privé d'amidon. On doit avoir :

$$p = P - (S + T)$$

La concordance entre les chiffres obtenus par ces deux méthodes est satisfaisante. A la suite de très nombreuses expériences nous croyons pouvoir donner les chiffres suivants :

Teneur en amidon de la poudre du commerce deséchée à la température ordinaire	42 %
---	------

Teneur en amidon de la poudre de cotylédons deséchée à la température ordinaire	49 %
---	------

Des marrons plus petits recueillis en Bretagne à l'automne de 1925 et desséchés dans les mêmes conditions nous ont donné des chiffres peu différents. Proportion de testa plus forte (16,2 %) et teneur plus faible en fécule.

Ce rendement ne serait d'ailleurs pas atteint dans l'extraction industrielle de la fécule car les eaux de lavage notamment les eaux alcalines du début en entraînent toujours une certaine proportion. Par contre avec l'épuisement par l'alcool, les pertes en amidon seraient infimes.

La fécule de marron est d'une blancheur éclatante.



L'examen microscopique montre des grains d'amidon d'aspect et de dimensions variables. Le plus grand nombre est constitué par des grains allongés, renflés

à une extrémité ; le hile est volumineux, irrégulier, entouré de zones concentriques espacées. Les grains mesurent de 10 à 20 . D'autres formes dérivées de la précédente rappellent le coing et le pépin de raisin. On rencontre encore des grains en cloche ou en casque, des grains ronds et parmi ces derniers les plus petits (5 et moins) et enfin plus rares, de gros grains polygonaux présentant des protubérances aux angles, avec un hile parfois ramifié. Ce sont à notre avis les plus caractéristiques. Les grains se colorent par l'iode en bleu intense. Par écrasement on voit apparaître des dentelures sur les bords comme cela se produit avec l'amidon de blé. Au microscope polarisant on aperçoit une croix noire très nette (1). Dans l'examen de la fécule préparée avec la poudre du commerce on rencontre de nombreux débris de testa reconnaissables à leur coloration rougeâtre. La fécule est insipide et douce au toucher. Sa blancheur et l'absence de tout débris de testa sont autant de caractères de pureté.

Dans les cendres nous avons trouvé des sulfates, des phosphates, du potassium, du calcium, etc... retenus par adsorption malgré plusieurs lavages à l'eau distillée et enfin de notables quantités de fer provenant probablement des broyeurs et aussi des eaux de

(1) E. Macé. Les substances alimentaires étudiées au microscope. Paris, 1891, P. 329.

lavage, ces dernières étant chargées de rouille à la suite de réparations dans les canalisations.

De l'obtention de l'alcool et de l'acétone à partir du Marron d'Inde

Au début du XIV^e siècle on avait déjà tenté d'installer des féculeries et des distilleries utilisant le Marron d'Inde comme matière première ; mais la rareté de cette dernière les contraignit bientôt à fermer leurs portes. Pendant la dernière guerre, les belligérants des deux partis furent contraints de recourir à toutes les sources d'hydrates de carbone possibles et le Marron ne fut pas négligé. En France il fut utilisé à la Distillerie des Deux-Sèvres pour la préparation de l'alcool et de l'acétone (1). Pour obtenir ce dernier corps, les moûts amyacés (mélange de grains de riz et de maïs avariés avec 30 % de marrons) sont soumis, après cuisson, à l'action de bactéries spéciales (B. de Fernbach). La fermentation qui s'établit fournit outre des quantités considérables d'H et de CO² (sensiblement à volumes égaux) de l'alcool butylique normal (utilisé depuis comme point de départ dans la synthèse du caoutchouc) et d'acétone (dissolvant très employé des vernis spéciaux pour avions,

(1) Ch. Moureu. La Chimie et la Guerre, p. 102.

et dont les dérivés halogénés étaient utilisés comme suffocants).

Voici d'ailleurs ce qu'a bien voulu nous écrire à ce sujet M. Ricard, Directeur de la Distillerie des Deux-Sèvres :

« Dans le procédé Amylo, on peut outre les infections, se trouver aux prises avec des actions empêchantes, actions antiseptiques par exemple apportées quelquefois par les matières premières elles-mêmes. Et dans cet ordre d'idée, l'emploi des Marrons d'Inde n'a pas été sans nous créer de sérieuses difficultés.

Ceux-ci renferment certainement une ou plusieurs substances toxiques vis-à-vis des micro-organismes ou plus exactement vis-à-vis de leurs actions diastasiques. Dans le cas du travail amylo, par exemple, les diastases du mucor se sont montrées beaucoup plus sensibles que celles de la levure. Les mêmes difficultés sont apparues et d'une façon plus marquée encore quand nous avons dû utiliser les marrons d'Inde dans nos fermentations butylacétoniques. Dans ce travail les phénomènes biochimiques sont entièrement provoqués par un seul type d'organisme réagissant davantage que les mucors et les levures aux actions antiseptiques en général.

En leur faisant subir des traitements préalables on peut améliorer sensiblement la fermentescibilité des

marrons d'Inde mais l'opération devient alors singulièrement compliquée pour un travail industriel et ne peut être intéressante malgré la valeur relativement faible de la matière première que lorsque la nécessité de fabriquer coûte que coûte élimine automatiquement le facteur concurrence.

En temps de guerre notamment les marrons d'Inde constituent une matière première dont on peut incontestablement tirer parti en raison de leur richesse en substances fermentescibles et plus particulièrement en ce qui concerne la production de l'alcool éthylique. Le procédé le plus simple et le plus sûr dans ce cas serait selon nous de saccharifier d'abord l'amidon par les acides et de faire fermenter ensuite les solutions sucrées obtenues de cette façon.

Il est certain que l'emploi de cette vieille méthode entraînerait une perte de rendement en raison de son action brutale ; mais cette perte serait compensée dans une certaine mesure par une plus grande régularité du travail du fait de l'insensibilité assez grande de la levure vis-à-vis des actions toxiques d'un tel milieu. Cette insensibilité pourrait du reste être encore augmentée par une acclimatation méthodique ».

D'autre part nous avons lu dans le numéro précédemment cité de la Revue Scientifique Illustrée que d'après un article paru dans la Chemiker Zeitung du 10-4-25 un auteur allemand aurait réussi à enlever

par un « certain dissolvant » les principes qui gênent la reproduction de la levure. Les marrons moulus et séchés étaient soumis à la lixiviation dans un appareil approprié. Les dernières traces de dissolvant étaient enlevées par un courant de vapeur. La farine obtenue était alors saccharifiée par cuisson sous pression à l'autoclave puis soumise à la fermentation. La perte en dissolvant (dissolvant qui pourrait très bien être de l'alcool) était de 0,5 à 0,9 Klg. pour 100 Klg. d'amidon. Le rendement était de 23 à 25 l. d'alcool absolu pour 100 Klg. de marrons séchés. Kayser (1) est arrivé à 29 l. d'alcool absolu p. 100 Klg. de marrons séchés.

De l'utilisation du Marron d'Inde dans l'alimentation des animaux

Cette question a fait l'objet d'une étude du Professeur Dechambre (1) dont voici les principales conclusions :

Le Marron est riche en hydrates de carbone, d'une teneur faible en matières azotées et en graisse, et peut intervenir dans la ration au titre d'aliment amy-lacé doué d'un coefficient de digestibilité élevé. Mais outre ces principes immédiats il contient un princi-

(1) V. Paul Baud, Chimie Industrielle, 2^e Ed. 1927.

(1) V. Recueil de Médecine Vétérinaire d'Alfort, t. XCIII, N^o 21, 15 Novembre 1917, p. 596.

pe amer qui en réduit l'usage alimentaire soit parce que les animaux se refusent à consommer le Marron à cause de sa saveur styptique, soit enfin par suite des manipulations spéciales nécessaires pour obtenir la disparition de l'amertume.

Divers procédés permettent l'élimination du principe amer, facilitant ainsi l'emploi alimentaire du marron. La cuisson conduit au résultat cherché sous la réserve qu'elle soit effectuée à la vapeur ou dans une bassine munie d'un double fond percé de trous par lesquels s'écoule l'eau qui sera ensuite rejetée. La lévigation conduit au même résultat.

On obtient après dessiccation à l'air ou par la chaleur une farine légèrement amère, d'un goût agréable et de bon aspect. D'après Auld (V. Annales de la Science Agronomique 1913, N° 5, vol. II) elle contiendrait :

Eau	8,2 p. 100
Matières minérales	2,5 p. 100
Protéine brute	9,5 p. 100
Extrait éthéré	6,3 p. 100
Cellulose brute	9,5 p. 100
Hydrates de carbone	64,2 p. 100

Le Marron cru possède déjà une valeur alimentaire au moins trois fois égale à celle des plus riches betteraves fourragères. La cuisson augmente encore cette valeur, et la dépense qu'elle occasionne est nota-

blement inférieure au profit qu'elle procure. De leurs expériences sur les animaux, Cornevin (Lyon, 1895) et Gay (Grignon, 1895-1896) tirèrent les conclusions suivantes :

1 — Les bovins peuvent consommer le marron cru à la dose de 3 Klg. par jour. Pour les animaux d'engraissement il est préférable de le cuire à la vapeur et de le mélanger aux autres aliments de la ration.

2° — Cru et grossièrement broyé, le marron convient au mouton et à la chèvre jusqu'à la dose de 1 Klg. Le mouton accepte volontiers le marron frais et c'est en somme pour cet animal que ce produit est le plus intéressant.

3° — Le porc ne mange pas le marron frais donné seul. Il n'en prend qu'une petite quantité quand le marron cru et broyé est mélangé à d'autres denrées ou saupoudré de farineux. Le mode d'emploi le plus recommandable est celui de la farine obtenue par concassage, lévigation et séchage, dont le porc peut recevoir 1 Klg. dans sa pâtée.

4° — Le canard se refuse à l'ingestion spontanée d'une quantité un peu importante de marrons frais. Des canards à qui l'on en fit absorber quotidiennement, par gavage environ 50 grs, succombèrent avec de l'amaigrissement et de vives lésions inflammatoires dans la partie de l'intestin qui fait suite au gésier. Poursuivie sur un lot de poules la même expé-

rience montra que ces gallinacés « sans être réfractaires au toxique du marron ont une résistance supérieure au canard » (Cornevin).

On s'abstiendra donc de distribuer des marrons crus aux oiseaux de basse-cour, pour ne leur en donner qu'après cuisson ou en farine préparée comme pour le porc.

De l'utilisation du Marron d'Inde dans l'alimentation humaine

Elle fut envisagée par Parmentier, puis Baumé. Gorris (1) rapporte qu'il fit préparer avec de la fécule de marron des pâtes alimentaires que l'on peut voir au Musée de l'Ecole de Pharmacie de Paris.

Déférant au désir de M. le professeur Barthe, nous avons pratiqué des essais en vue de l'apport de la fécule de marrons d'Inde dans la fabrication du pain. Sur sa recommandation nous avons été mis en rapport avec M. Ropartz, directeur de l'usine bordelaise des Grands Moulins de Paris qui nous a aimablement autorisé à effectuer des essais à ce sujet à la boulangerie modèle de l'établissement. Nous sommes heureux de pouvoir l'en remercier ici ainsi que tout le personnel du laboratoire, en particulier, M. Danguomeau, chimiste, qui a bien voulu s'inté-

(1) V. loc. cit. C. R. Ac. Sc.

resser à nos expériences et nous a indiqué comment il convenait d'opérer pour leur donner une signification pratique.

Le résultat de l'essai Pékart fut satisfaisant. Il ne peut évidemment être question vu l'absence de gluten de panifier directement la fécule mais elle peut trouver son utilisation comme succédané en la mélangeant à des farines à pouvoir panifiant supérieur à la moyenne. Toutefois afin de nous placer dans les conditions de la pratique courante, nous l'avons incorporée dans la proportion de 25 % (taux supérieur à celui qu'exigent les pouvoirs publics avec les autres succédanés) à un échantillon de farine de blé représentant la moyenne de la production hebdomadaire des moulins de l'usine de Bordeaux. Ce mélange a été soumis à la panification. Voici les appréciations du boulanger sur les résultats des expériences :

Pétrissage : Bon, un peu cassant.

Ferméntation : Bonne, ronde.

Le mélange a absorbé une plus forte quantité d'eau qu'un poids égal de farine de blé pure (analogue bien entendu à la précédente) mis parallèlement en expérience.

Le poids de pain renfermant de la fécule de marron a été plus élevé. La pâte du mélange est comme on s'y attendait moins bien levée, mais aussi blanche, et l'aspect extérieur, l'odeur, etc... sont aussr

appétissants. L'essentiel était de savoir quel accueil les consommateurs feraient à ce pain. Nous ferons une relation impartiale des nombreux avis que nous avons recueillis à ce sujet auprès de personnes des deux sexes, d'âge et de profession extrêmement variables. Les premières appréciations furent réellement peu encourageantes : le directeur et quelques membres du personnel de l'usine, probablement prévenus, et d'ailleurs habitués à consommer un pain excellent, déclarèrent notre produit franchement mauvais sans toutefois préciser nettement ce qu'il avait de particulièrement désagréable. En revanche un grand nombre de personnes de notre entourage non averties en consommèrent sans remarquer aucune anomalie. Ces mêmes personnes après information de notre part sur la nature du pain qui leur était offert et après un second examen, tombèrent d'accord pour signaler une certaine fadeur et un peu de rudesse à la langue. Bien entendu personne ne fut incommodé. Nous avons absorbé au cours d'un repas 500 grammes de notre pain, sans ressentir par la suite aucun trouble gastrique.

Tenant compte de ces observations nous reprîmes les expériences en blutant la fécule, ce qui eut pour résultat d'éliminer quelques débris cellulosiques incolores (cause de la rudesse au palais) et nous avons doublé la proportion de sel marin pour corriger la

fadeur. Quelques heures après sa cuisson, le nouveau pain fut présenté par M. le professeur Barthe aux membres de la Commission du blé présidée par M. le préfet de la Gironde Arnaud, et réunie le 30 Juin 1926.

Tous les membres de la Commission trouvèrent ce pain excellent et ne présentèrent aucune critique.

Dans notre entourage on reconnut que le nouveau produit marquait une nette amélioration sur le précédent et qu'il était de qualité au moins égale, sinon supérieure, aux pains de certaines boulangeries de la ville de Bordeaux. A une table où nous le déposâmes sans avertissement, aucun des convives ne fit de remarque particulière.

De ces essais nous croyons pouvoir conclure que, sans qu'il soit question à l'heure actuelle de faire du marron un succédané du blé, il est certain qu'en cas de disette on s'en servirait avantageusement dans l'alimentation humaine, les résidus d'extraction de la fécule étant réservés pour la nourriture des animaux.

En cette occurrence voici en détail le mode opératoire suivant lequel la plus modeste exploitation rurale pourrait traiter les marrons sur le lieu même de la récolte.

Les marrons ramassés sur le sol (la chute des fruits se produit en général avant le 20 octobre) sont aban-

donnés à la dessiccation dans un hāngar jusqu'à ce que par retrait le cotylédon se sépare du testa et n'y adhère plus qu'au niveau du hile. Sous nos climats ce point demande environ deux mois pour être atteint. Nous avons tenté d'appliquer au marron parvenu à cet état le mode de décorticage employé pour la chataîgne dans les campagnes corses (1) mais il s'est montré inopérant en raison de la nature du testa du marron. Celui-ci est en effet beaucoup plus dūr, plus résistant au choc et plus adhérent que celui de la chataîgne. En outre au lieu de se détacher d'une seule pièce, il s'écaille, mais seulement dans la partie de la graine opposée au hile, tandis qu'une portion importante reste toujours fixée dans la dépression des cotylédons.

Ce délai de deux mois peut d'ailleurs être réduit à quelques jours par broyage grossier préalable et exposition dans un local à température élevée (buanderie, sole d'un four à boulanger dans l'intervalle des fournées, etc...). Les fruits sont alors broyés et pulvérisés plus ou moins parfaitement suivant les moyens dont on dispose. Il est évident que plus la dessiccation sera complète, plus la pulvérisation sera facile, et le rendement élevé. La pulpe ou poudre obtenue est alors délayée avec au moins dix fois son

(1) Le rôle alimentaire de la farine de chataîgne en Corse par P. Comte Journ. Ph. et Ch. 1905, t. 22, p. 200.

poids d'eau, davantage si possible dans un ou plusieurs récipients non métalliques (auge, baquet, etc.) et additionnée de la quantité voulue d'alcali (2 litres de lessive des savonniers, ou 3 Klg. de cristaux de soude du commerce préalablement dissous pour 100 Klg. de marrons).

Si l'on utilise la lessive des savonniers, il importe de la diluer fortement (à 1/20 ou 1/50) et de ne l'ajouter que par petites portions et en agitant. Car si on la verse telle quelle dans la masse, elle dissout les premiers grains d'amidon avec lesquels elle se trouve en contact : la viscosité du liquide en est fortement augmentée, et le dépôt de la fécule retardé ; d'autre part les pertes par entraînement sont beaucoup plus considérables. Ainsi que nous l'avons déjà signalé il peut même se former une véritable colle, et la charge entière peut être considérée comme perdue, la fécule ne se déposant pas même après plusieurs semaines. Nous en avons fait l'expérience à nos dépens ; c'est pourquoi nous ne croyons pas inutile d'insister sur ce point. La charge ainsi apprêtée présente une coloration jaune orangé intense. On l'abandonne à la macération pendant vingt-quatre heures en la remuant de temps en temps avec une pelle de bois. Une quantité de testa, d'autant plus grande que la dessiccation a été plus complète, monte à la surface. On l'élimine facilement. Après un

dernier repos de quatre heures au moins, on procède à une première décantation par siphonage ou inclination du récipient, ou plus commodément au moyen d'un robinet placé dans la paroi à une hauteur convenable. On renouvelle l'eau, on agite le tout et on décante à nouveau de trois heures en trois heures en veillant à perdre le moins de fécule possible par entraînement.

Signalons pour mémoire que les eaux de lavage ont été proposées pour la lessive, le parage et l'empesage du linge, etc...

Dans ces conditions, avec quatre décantations par jour, poids d'eau renouvelé égal à 10 fois environ celui de la masse, l'élimination de l'huile et des substances amères est complète au bout de deux jours sans que l'opération ait demandé de surveillance spéciale. On en est averti par la disparition de la teinte jaune, facile à apprécier sur une petite portion du liquide surnageant examiné par transparence. La fécule se rassemble au fond en une masse compacte mélangée de débris de testa et de particules de cotylédon non désagrégées. Reste à l'extraire. La quantité et la qualité du produit obtenu dépendront du degré initial de division de la masse et du soin qu'on apportera à la séparation. On obtient de bons résultats en filtrant la masse au préalable mise en sus-

pension dans l'eau sur une mousseline fine. On peut terminer par un blutage.

C'est ce procédé perfectionné en ce qui concerne la dessiccation et la pulvérisation que nous avons appliqué à la pharmacie centrale de la Marine à Brest, aux marrons que nous avons recueillis l'automne dernier. Nous les avons soumis à un triage préalable sur une toile métallique à mailles assez larges pour éliminer les graines de petite taille dont la teneur en testa est trop forte par rapport au poids du cotylédon. La dessiccation fut effectuée au séchoir à 35 — 40°.

La fécule obtenue passée au tamis 80 était piquée d'assez nombreux points noirs ce qui l'a fait prendre par des professionnels de la boulangerie pour de la farine de sarrasin. Blutée au tamis 120 elle est devenue suffisamment blanche pour être confondue cette fois avec de la farine de riz. Nous en avons fait confectionner, dans notre famille et dans notre entourage diverses préparations culinaires (fars, flans, etc...). Les résultats ont été encourageants. Les mets étaient appétissants, de goût agréable et n'ont occasionné aucun trouble gastrique même chez de jeunes enfants à l'estomac délicat.

Aux personnes qui critiqueraient la toxicité du produit d'origine et la brutalité du traitement on pourrait répondre comme nous le faisait judicieuse-

ment remarquer M. le Pharmacien Chimiste en Chef Izambert qu'elles consomment sans objection un aliment, le tapioca, obtenu par un traitement analogue à partir d'un végétal bien plus dangereux que le Marron, le Manioc.

Pour donner une idée de l'opportunité de l'extraction de la fécule dans certaines exploitations, citons quelques chiffres. Nous avons récolté nos marrons cette année en Bretagne, entre le 15 et le 20 octobre dans une allée attenante à une ferme, où les fruits, complètement tombés à la suite d'une tempête, formaient une couche de 10 à 20 centimètres d'épaisseur. Un calcul grossier nous a conduit à évaluer à 3.000 Klg. environ le poids de marrons qui jonchaient le sol sur une longueur de quelques mètres. En évaluant le rendement en fécule à 10 %, chiffre que l'on peut aisément atteindre (le maximum est de 17 % environ) on voit qu'en peu de temps un manœuvre disposant d'eau courante et muni du matériel rudimentaire que nous avons décrit (hache-pommes, broyeur à ajoncs, etc...) pourrait au prix de quelques cristaux de soude du commerce récupérer 300 Klg. de fécule propre à l'alimentation humaine et un poids cinq fois plus fort d'un tourteau dont nous avons vu la valeur pour les animaux. Un propriétaire aurait donc tort de laisser sans utilisation une pareille matière première.

De l'avenir industriel du Marron d'Inde

Nous citerons pour mémoire les usages du Marron en stéarinerie, apprêt des tissus, etc... Quant au testa il n'a aucune valeur comme matière tannante. Nous n'envisagerons le Marron que comme matière première amylicée pour la préparation de l'alcool, ou de produits alimentaires. On sait que cette fabrication a été réalisée avec un rendement intéressant. Mais la rareté du Marron et la nécessité de lui faire subir un traitement préalable ne sont-elles pas un obstacle à l'industrialisation du procédé ?

Nous avons vu que les premiers essais dans cette voie (1800) avaient été malheureux, et cet échec fut suivi de beaucoup d'autres. Une enquête de Gorris et Lacourte leur avait montré que l'emploi du Marron ne pouvait être rémunérateur à cause des frais de main-d'œuvre et de ramassage.

Le Professeur Dechambre est du même avis lorsqu'il conclut en ces termes l'étude citée plus haut « l'usage alimentaire du Marron d'Inde restera certainement limité en raison de la dissémination des arbres et de leur petit nombre relatif. Mais bien que réduit, il rendra disponible pour d'autres consommations des denrées alimentaires plus usuelles ou plus chères et permettra quelques substitutions économiques ».

Aux considérations précédemment exposées sur le traitement industriel du Marron, M. Ricard ajoutait : « Malgré l'intérêt incontestable du Marron d'Inde comme matière première amylacée ce fruit n'aura jamais d'utilisation industrielle sérieuse à cause de l'inexistence du ramassage et du coût élevé de celui-ci ».

Ces avis unanimes émanant de sources diverses et autorisées nous semblent définitifs.

On pourrait objecter qu'il ne manque pas de vastes étendues de terrain inculte qui ensemencées à peu de frais ne tarderaient pas à se couvrir de Marronniers. Sans doute mais il est aussi facile d'y faire croître le chataignier qui outre son fruit savoureux fournit un bois apprécié, celui du Marronnier étant, comme nous l'avons vu, de qualité médiocre.

Il n'en reste pas moins qu'on a tort de négliger une source d'aliments pour les animaux qui est — nous l'avons vu — abondante en certains endroits et d'une exploitation facile, le ramassage et le traitement ne demandant ni matériel, ni connaissances spéciales. Il semble que sous ce dernier rapport tout au moins, les regrets de Reutter (1) soient parfaitement justifiés.

(1) V. loc. cit. « Et beaucoup d'amidon, hélas ! non encore utilisé ! »

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail nous avons, après avoir donné quelques renseignements botaniques sur le Marron, souligné, au cours d'un bref historique les nombreuses confusions qui existent encore dans les ouvrages les plus récents sur la nature des « principes âcres » du Marron et comment le travail de Masson sur les Saponoides permet de les expliquer et de les rectifier.

Passant en revue les constituants du Marron nous avons en ce qui concerne les constantes de l'huile comblé des lacunes (point de congélation de l'huile et point de fusion des acides gras). Nous avons apporté quelques faits nouveaux relativement à la matière colorante du Marron, jusqu'ici très peu étudiée et proposé pour cette matière colorante la dénomination de *quercétine*, basée sur la comparaison entre ses propriétés et celle du corps désigné sous le nom de *quercétine* dans le Dictionnaire de Wurtz.

Une observation fortuite nous a permis d'affirmer, après Gorris, la non existence de l'esculine dans le cotylédon du Marron.

Nous avons enfin indiqué nos résultats relatifs à

la constitution chimique de la poudre de cotylédons séchée à + 35°.

Dans la deuxième partie nous avons rappelé les travaux d'Artault au sujet des indications thérapeutiques du Marron sous ses différentes formes. Nous avons également indiqué ses usages vétérinaires.

La troisième partie est consacrée à l'étude du Marron au point de vue alimentaire et industriel. Nous avons rappelé les travaux entrepris sur la fécule de Marron. Nous-mêmes l'avons étudiée et en avons donné un croquis que nous croyons inédit. Nos expériences portant sur d'assez grandes quantités de graines (70 Klg.) nous ont convaincu de la possibilité d'extraire du Marron par le mode opératoire et avec l'outillage facilement réalisable que nous avons décrit en détail, une fécule qui s'est montrée, dans des essais méthodiquement conduits sous la direction de spécialistes, parfaitement apte à jouer le rôle de succédané à un taux important (25 %) dans la fabrication d'un pain dont la bonne qualité a été officiellement reconnue, et la digestibilité confirmée par de nombreux avis. Dans le domaine culinaire des résultats aussi encourageants ont été obtenus. Nous en concluons que la fécule de Marrons pourrait si les circonstances l'exigeaient prendre sa place dans l'alimentation au même titre que toute farine, fécule ou autre amy-lacé.

Nous avons rappelé les usages industriels du Marron (préparation de l'alcool et de l'acétone). Toutefois en raison des avis que nous avons recueillis auprès de personnes autorisées nous pensons qu'on ne peut guère pour le moment envisager l'exploitation industrielle du Marron. Nous montrons l'opportunité qu'il y aurait par contre à utiliser pour la nourriture des animaux les tonnes de marrons qui se perdent annuellement en France. Enfin nous avons en indiquant les références des quelque quarante ouvrages ou articles que nous avons consulté au cours de notre travail constitué une bibliographie utile à qui voudrait reprendre cette intéressante question.

Vu bon à imprimer
Le Président,
BARTHE.

VU :
Le Doyen,
C. SIGALAS.

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 29 Février 1928

Pour le Recteur :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
CIROT.

